



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 41 19 910 C 1

51 Int. Cl.⁵:
H01 M 8/02
C 04 B 41/00
C 04 B 35/46
B 23 K 26/00
B 23 K 15/00
H 05 B 6/64

21 Aktenzeichen: P 41 19 910.3-45
22 Anmeldetag: 17. 6. 91
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 17. 12. 92

DE 41 19 910 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

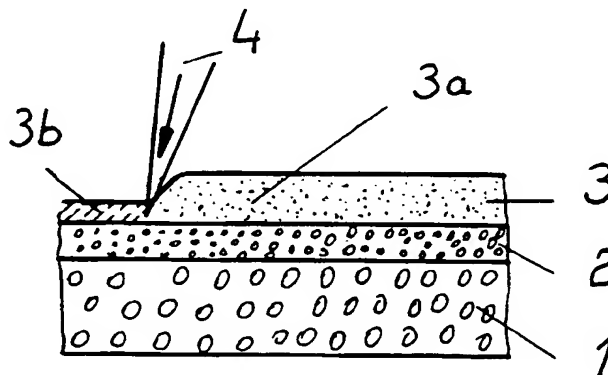
73 Patentinhaber:
ABB Patent GmbH, 6800 Mannheim, DE

72 Erfinder:
Krapf, Rudolf, Dipl.-Ing., 6906 Leimen, DE; Singer,
Robert, Dr., 6900 Heidelberg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 39 07 485

54 Verfahren zur Herstellung von Schichten einer Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung

57 Beim Sintern von keramischen Schichten, insbesondere eines Festelektrolyten einer Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung besteht das Problem, daß andere Schichten, z. B. poröse Elektrodenschichten durch eine Wärmebehandlung in einem Ofen, in unerwünschter Weise in ihren Eigenschaften verändert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren schafft dadurch Abhilfe, daß die zum Sintern erforderliche Materialerwärmung durch eine energiereiche Strahlung nur am gewünschten Ort, d. h. in einer gewünschten Schicht, herbeigeführt wird.



DE 41 19 910 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung oder Behandlung von Materialschichten einer Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung durch Trocknen, Sintern oder Schmelzen wenigstens eines Teils einer Materialschicht.

Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnungen mit mehreren Materialschichten, auf deren Herstellung oder Wärmebehandlung sich die Erfindung bezieht, sind z. B. aus der DE-OS 39 07 485 bekannt. Solche Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnungen bestehen im wesentlichen aus einem keramischen Träger, auf dem mehrere Brennstoffzellen in Form dünner Schichten aufgebracht sind. Die einzelnen Brennstoffzellen bestehen aus mehreren Materialschichten zur Realisierung von Elektroden und Festelektrolyten als Funktionsschichten.

Die verschiedenen Funktionsschichten können z. B. in Pastenform durch Streichen, Spritzen, Rollen oder Siebdruck auf einen Träger oder eine andere Schicht aufgebracht werden. Bei Verwendung von keramischen Pulvern wird die Schicht durch Plasmaspritzen oder Flamspritzen aufgebracht und bei Gasen mit Hilfe von CVD, LCVD oder durch Aufdampfen.

Je nach Verfahren benötigen die einzelnen Schichten ein Trocknen und/oder Einbrennen, bevor die nächste Schicht aufgetragen werden kann. Die Schichten erfordern je nach Funktion und Material eine auf sie abgestimmte Behandlung. So muß z. B. die untere Elektroden-schicht auf dem Träger gut haften, gasdurchlässig sein und gut elektrisch leiten, soweit keine Elektroden-verstärkerschicht vorhanden ist, die auch gut elektrisch leiten und porös sein muß. Die keramische Elektrolyt-schicht muß gasdicht sein gegen Brenngase; der Sauerstoff darf nur in Form von Ionen die Elektrolytschicht durchwandern. Die folgende Elektroden-schicht muß wiederum gut gasdurchlässig sein, zugleich aber auch eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Besonders wichtig ist die Gasdichtigkeit der Elektrolytschicht, weil Leckagen zur direkten Verbrennung des Brenngases ohne Stromerzeugung im Brennstoffzellen-Aggregat und somit zu einem schlechten Wirkungsgrad führen. Während die erforderliche Gasdichtigkeit bei einem dicken Elektrolyten relativ einfach zu erreichen ist, ist dies bei der Dünnschichttechnik schwieriger. Es muß entweder das Auftragsverfahren schon eine dichte Materialschicht erzeugen, oder es muß eine nachgeschaltete Behandlung, z. B. eine Sinterung die Gasdichtigkeit bewirken. Die für das üblicherweise verwendete stabilisierte Zirkonoxid erforderliche hohe Sintertemperatur bewirkt jedoch, daß eine Reaktion mit der darunterliegenden Elektroden-schicht kaum zu vermeiden ist oder aber die keramische Elektroden-schicht in unerwünschter Weise ebenfalls dicht sintert. Das gleiche Problem tritt auf, wenn man alle Funktionsschichten übereinander aufbringt und in einem sogenannten co-firing, also durch eine an sich produktionstechnisch günstige einmalige Hochtemperaturbehandlung zusammen einbrennt. Ähnliche Nebeneffekte können bei allen im Rahmen der Fertigung einer Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung in einem Ofen durchgeführten Trocken- oder Brennvorgang auftreten.

Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung oder Wärmebehandlung von Materialschichten einer Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung anzugeben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung oder Behandlung von Materialschichten einer Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung durch Trocknen, Sintern oder Schmelzen wenigstens eines Teiles einer Materialschicht, wobei in einem Verfahrensschritt ein kurzzeitig einwirkender und in seiner Eindringtiefe begrenzter Energieeintrag in einer Materialschicht mittels einer energiereichen Strahlung, z. B. in Form von Laserlicht oder Mikrowellen erfolgt.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß praktisch ohne Rückwirkung auf angrenzende Schichten bestimmte Eigenschaften, insbesondere bezüglich der Porosität einer Schicht, besonders auch einer sehr dünnen Schicht von einigen Mikrometern Dicke, herbeigeführt werden kann.

Das Verfahren läßt eine Reihe von Ausgestaltungen bezüglich der Energiequelle, der Arbeitsweise und der Anwendung zu, wie den Patentansprüchen und der nachstehenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung zu entnehmen ist.

Es zeigt

Fig. 1 einen Produktionsschritt im Rahmen der Herstellung einer Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung, in dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Elektrolytschicht durch Strahlbehandlung aufgeschmolzen und gasdicht gemacht wird,

Fig. 2 eine Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung, bei der alle Funktionsschichten übereinander aufgetragen sind und durch sich kreuzende Doppel- oder Mehrfach-Strahlen eine verdeckte Elektrolytschicht gasdicht geschmolzen wird,

Fig. 3 einen porösen Träger, der in bestimmten Oberflächenbereichen, die nicht mit einer Brennstoffzelle bedeckt werden sollen, durch Strahlbehandlung gasdicht gemacht wird und

Fig. 4 das Herstellen einer gasdichten Elektrolytschicht durch gleichzeitige Zufuhr von keramischem Pulver und wenigstens eines Energiestrahls.

In Fig. 1 ist ein Verfahrensschritt dargestellt, in dem auf einem porösen keramischem Träger 1 eine erste poröse Elektroden-schicht 2 und darüber eine keramische Elektrolytschicht 3 aufgebracht ist. Die Elektrolytschicht 3 ist vor einer Wärmebehandlung gasdurchlässig. Dieser gasdurchlässige Bereich ist mit dem Bezugszeichen 3a bezeichnet. Mit dem Bezugszeichen 3b ist ein gasdicht geschmolzener Bereich der Elektrolytschicht bezeichnet, der durch Behandlung mit einem energiereichen Strahl 4 hergestellt wurde. Die darunter befindliche Elektroden-schicht 2 wurde durch die Behandlung der Elektrolytschicht 3 wenig oder nicht in ihrer Porosität verändert. Zweckmäßigerweise kann als Energiequelle ein Laser benutzt werden, dessen Strahl z. B. zeilenartig über die entsprechende Fläche geführt wird.

Mit Hilfe eines solchen gesteuerten Strahls können ohne Maske strukturierte Flächen behandelt werden. Eine derartige Behandlung ausgewählter Bereiche ermöglicht es z. B. Interkonnektrmaterial, also ein elektrisch leitendes Material, das in Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnungen zur elektrischen Serienschaltung zwischen jeweils der luftseitigen Elektrode und der brennstoffseitigen Elektrode als Schicht aufgebracht wird, in einem Bereich zwischen den aktiven Zellenflächen weitgehend gasdicht zu sintern, um Brenngasverluste zu vermeiden. Auch ein solcher Sintervorgang kann ohne Beeinträchtigung anderer Teile der Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung erfolgen. Die entsprechenden Parameter der Energiequelle, z. B. Wellenlänge, Brennfleckgröße, Energie, Pulsfrequenz und

Abtastgeschwindigkeit müssen im konkreten Anwendungsfall so gewählt werden, daß benachbarte Materialschichten möglichst nicht beeinflußt werden.

Als Strahlungsquellen sind außer einem Laser auch fokussierte Infrarotstrahler oder Elektronenstrahler denkbar. Auch mit Mikrowellen ist eine Ankopplung an die Schichten möglich. Damit sich bei Verwendung von Elektronenstrahlen kein Gegenpotential aufbaut, ist die Ableitung der eingestrahnten Elektronen notwendig. Dies kann bei Brennstoffzellen durch die darunterbefindliche Elektroden-schicht erfolgen.

Das Verfahren ist nicht nur zum Sintern anwendbar, sondern z. B. auch zum Trocknen von beispielsweise im Siebdruck aufgetragenen Schichten, z. B. Elektroden-schichten, vor dem Aufbringen einer weiteren Schicht.

In Fig. 2 ist eine Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung dargestellt, bei der alle für einen Träger mit Brennstoffzellen erforderlichen Schichten übereinander angeordnet sind. Auf dem Träger 1 sind übereinander aufgebracht: die erste Elektroden-schicht 2, die Elektrolytschicht 3 und eine zweite poröse Elektroden-schicht 5. In einem solchen mehrschichtigen Aufbau kann die verdeckte Elektroden-schicht 3 dicht gesintert werden mit Hilfe von zwei oder mehreren Strahlen 4, die unter einem geeigneten Winkel auf die Elektrolytschicht 3 fokussiert sind. Nur an dem Ort, an dem sich die Energiestrahlen 4 schneiden, ist die Energiedichte hoch genug, um ein Sintern zu bewirken. Deshalb bleiben die übrigen Schichten unbeeinflusst.

Fig. 3 zeigt eine Anordnung des Verfahrens eines Trägers 1 für eine Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung mit Dünnschicht-Brennstoffzellen. Dünnschicht-Brennstoffzellen benötigen normalerweise einen Träger, der wegen den hohen Betriebstemperaturen aus Keramik besteht. Damit dieser Träger etwa gleiche thermische Ausdehnungen wie das Elektrolytmaterial aufweist, wird für den Träger etwa der gleiche Werkstoff, nämlich dotiertes Zirkondioxid gewählt. Dieses Material erfordert aber, um gasdicht zu sintern, hohe Sintertemperaturen bis etwa 1750°C und damit einen hohen Energieaufwand, wodurch die Herstellung des Trägers nach konventionellen Verfahren teuer wird. Außerdem tritt dabei ein unerwünschtes Kornwachstum auf, das die Eigenschaften des Trägers verschlechtert.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann durch Einwirkung eines oder mehrerer Strahlen 4 ein Dicht-sintern des Trägers 2 in ausgewählten Struktur-bereichen erzielt werden, wobei preiswerte poröse Trägermaterialien verwendet werden können.

Die Fig. 3 zeigt einen Träger 1, der in einem unbehandelten Oberflächenbereich 1a porös ist und nach der Strahlbehandlung in einem zweiten Oberflächenbereich 1b gasdicht gesintert ist.

Fig. 4 zeigt eine Ausgestaltung des Verfahrens, bei der eine Elektrolytschicht 3 auf der ersten porösen Elektrode 2 dadurch hergestellt wird, daß ein Strahl 4, hier ein Laserstrahl, oberhalb der Elektroden-schicht 2 geführt wird und wobei kontinuierlich keramisches Pulver 6 dem jeweiligen Auftreffpunkt bzw. der Auftrefffläche des Strahls 4 zugeführt wird. Das Pulver 6 schmilzt dabei durch die vom Laserstrahl 4 aufgenommene Energie und lagert sich als zusammenhängende Elektrolytschicht 3 auf der Elektroden-schicht 2 ab. Bei geeigneter Wahl der Verfahrensparameter wird eine ausreichend gasdichte und gut haftende Elektrolytschicht 3 hergestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung oder Behandlung von Materialschichten einer Hochtemperaturbrennstoffzellen-Anordnung durch Trocknen, Sintern oder Schmelzen wenigstens eines Teiles einer Materialschicht, **gekennzeichnet durch** einen Verfahrensschritt, in dem ein kurzzeitig einwirkender und in seiner Eindringtiefe begrenzter Energieeintrag in einer Materialschicht mittels einer energiereichen Strahlung durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als energiereiche Strahlung ein Laserstrahl benutzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als energiereiche Strahlung Infrarotstrahlen benutzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als energiereiche Strahlung Elektronenstrahlen benutzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als energiereiche Strahlung Mikrowellen benutzt werden.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein fokussierter Energiestrahle gesteuert geführt wird, womit ausgewählte Bereiche einer Schicht behandelt werden.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als fokussierter Energiestrahle ein Laserstrahl verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine keramische Elektroden-schicht getrocknet und/oder porös gesintert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Elektroden-schicht zuvor durch Siebdrucken aufgebracht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine dünne Schicht innerhalb oder im oberflächennahen Bereich einer keramischen Elektrolytschicht gasdicht gesintert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in einer mehrschichtigen Anordnung eine zwischen anderen Schichten befindliche Materialschicht durch Einwirkung von wenigstens zwei in unterschiedlichem Winkel auf die Anordnung gerichtete energiereiche Strahlen gesintert oder verschmolzen wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine gasdicht gesinterte keramische Schicht, insbesondere eine Elektrolytschicht auf einer Elektroden-schicht durch gleichzeitige Zufuhr wenigstens eines Energiestrahls und eines keramischen Pulvers am Auftreffort des Energiestrahls hergestellt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein poröser keramischer Träger durch Einwirkung der energiereichen Strahlung strukturiert in ausgewählten Bereichen einer oberflächennahen Schicht dichtgesintert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

